

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-170560

(43)Date of publication of application : 17.06.2003

(51)Int.Cl.

B32B 27/36
B29C 55/12
C08L 67/04
// (C08L 67/04
C08L 67:02
C08L 69:00)
B29K 67:00
B29L 7:00
B29L 9:00

(21)Application number : 2001-372080

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 06.12.2001

(72)Inventor : TSURUSAKI YOSHIYUKI
MURAI KEISUKE

(54) POLYLACTATE BIAXIALLY STRETCHED LAMINATED FILM HAVING HEAT SEALABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactate biaxially stretched laminated film having excellent transparency, mechanical characteristics and slipperiness and heat sealability, and to provide a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The laminated film comprises a base layer (A) made of a polylactate polymer, and a heat sealing layer (B) obtained by blending an anti-blocking agent with a specific biodegradable resin having a void suppressing effect. Alternatively, the laminated film comprises the base layer (A), and the heat sealing layer (B) obtained by blending a surface-treated specific anti-blocking agent with the biodegradable resin and laminated on the layer (A). In the laminated film, the presence ratio of the number of voids having a size of 5 μ m or more per 100 of the anti-blocking agents as seen from the section of the film is 10% or less, and a haze is 10% or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-170560

(P2003-170560A)

(43) 公開日 平成15年6月17日 (2003.6.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 3 2 B 27/36	Z B P	B 3 2 B 27/36	Z B P 4 F 1 0 0
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4 F 2 1 0
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 67/04		67:02	
67:02		69:00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-372080(P2001-372080)

(22) 出願日 平成13年12月6日 (2001.12.6)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 鶴崎 義之

京都府宇治市宇治橋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 村井 計介

京都府宇治市宇治橋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

(74) 代理人 100068087

弁理士 森本 義弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 透明性、機械的特性、滑りに優れた、ヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸系ポリマーからなる基材層

(A) と、ボイド抑制効果を有する特定の生分解性樹脂にアンチブロッキング剤を配合してなるヒートシール層

(B) との積層フィルム、あるいは、前記基材層 (A)

と、生分解性樹脂に表面処理された特定のアンチブロッキング剤を配合してなるヒートシール層 (B) との積層フィルムである。この積層フィルムは、フィルム断面を見たときにアンチブロッキング剤 100 個あたりに径が 5 μ m 以上の空隙数の存在率が 10% 以下であり、ヘイズが 10% 以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材層(A)と最外層となるヒートシール層(B)との少なくとも2層を有する二軸延伸積層フィルムであって、基材層(A)は、L-乳酸とD-乳酸との割合が、(L-乳酸)/(D-乳酸) = 100/0 ~ 94/6 (モル%)であるポリ乳酸を主体とするポリ乳酸系ポリマーからなり、ヒートシール層(B)は、L-乳酸とD-乳酸とが、(L-乳酸)/(D-乳酸) = 94/6 ~ 70/30 (モル%)の割合で共重合したポリD-L-乳酸を60質量%以上100質量%未満と、脂肪族-芳香族ポリエステル、ポリエステルカーボネート及び脂肪族ポリエステルから選ばれる少なくとも1種以上のポリマーを0質量%より多く40質量%以下の割合で含み、前記基材層(A)を構成するポリ乳酸系ポリマーの融点あるいは軟化点よりも10℃以上低い融点あるいは軟化点を有する生分解性樹脂からなり、前記生分解性樹脂には平均粒径が0.1~5.0μmのアンチブロッキング剤が0.01~1質量%含有されており、フィルム断面を見たときに、アンチブロッキング剤100個あたりに径が5μm以上の空隙数の存在率が10%以下であり、ヘイズが10%以下であることを特徴とするヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルム。

【請求項2】 基材層(A)と最外層となるヒートシール層(B)との少なくとも2層を有する二軸延伸積層フィルムであって、基材層(A)は、L-乳酸とD-乳酸との割合が、(L-乳酸)/(D-乳酸) = 100/0 ~ 94/6 (モル%)であるポリ乳酸を主体とするポリ乳酸系ポリマーからなり、ヒートシール層(B)は、前記基材層(A)を構成するポリ乳酸系ポリマーの融点あるいは軟化点よりも10℃以上低い融点あるいは軟化点を有するポリ乳酸を主体とする生分解性樹脂からなり、前記生分解性樹脂には表面水酸基が封鎖された平均粒径が0.1~5.0μmのシリカが0.01~1質量%含有されており、フィルム断面を見たときに、アンチブロッキング剤100個あたりに径が5μm以上の空隙数の存在率が10%以下であり、ヘイズが10%以下であることを特徴とするヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムおよびその製造方法に関し、特に、透明性及び機械的特性や滑りに優れた、ヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムに関する。

【0002】

【従来技術】従来より、機械的強度や耐熱性や寸法安定性に優れた材料としてポリエチレンテレフタレートやポリプロピレンが知られており、これらを用いた延伸フ

ィルムが産業界で幅広く使用されている。

【0003】しかしながら、これらのプラスチックフィルムは、その使用後に廃棄処理される際に、焼却処理を行うと、焼却時の発熱量が高いためその処理中に焼却炉を傷める恐れがあり、埋め立てによる廃棄処理を行うと、これらのプラスチック類は、化学的、生物学的安定性のためにほとんど分解せずに残留する。そのため、近年の環境保全に対する社会的要求の高まりに伴い、微生物などにより分解可能な生分解性を有し、コンポストでの堆肥化処理が可能な生分解性を有する樹脂からなるフィルムが要求されている。生分解性樹脂の中でもポリ乳酸は、各種でんぷんや糖類などを発酵して得られる乳酸を重合した植物由来の原料で、最終的には再び炭酸ガスと水となって地球規模で環境リサイクルされる理想的なポリマー原料として各種用途に利用され始めている。

【0004】しかしながら、ポリ乳酸は硬くて脆いという性質を有し、ポリ乳酸からなる無延伸フィルムあるいはシートは、強度や伸度が低く、耐衝撃性に劣るため、そのままだでは成形体としての実用性が不足する。

【0005】そこで、ポリ乳酸の脆性を向上するため、一軸あるいは二軸延伸して配向させる方法が知られており、一般的には、機械的強度や衝撃強度の向上や改善を図るために、二軸延伸処理によりフィルム化される。ポリ乳酸系樹脂は二軸延伸処理が施されることで、延伸倍率に応じてその効果は多大であり、かつ厚み精度も向上するが、この延伸フィルムに要求される滑り性を付与するためにアンチブロッキング剤を配合すると、融解熱量が20J/g以上である高結晶性のポリ乳酸系樹脂を二軸延伸する場合には、配合されるアンチブロッキング剤の種類によってはアンチブロッキング剤の周囲に大きな空隙が生成して、いわゆるポイドが発生し、結果としてフィルムの透明性が低下したり、ヘイズむらを引き起こすという問題がある。

【0006】また、ポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムは、情報記録材料(磁気カード)、工業用パッケージ、農業用マルチフィルムなどに展開され、一部は実用化に至っているが、今後は、食品包装用途を中心とする分野への拡大が期待されている。

【0007】ポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムを食品包装用途に適用する場合には、内容物の密封方法として通常はヒートシールが採用されることが多いため、このようなフィルムには、ヒートシール性が強く要求される。そこで、特開平10-100353号公報には、ポリ乳酸からなる延伸フィルムに接着剤を介して未延伸フィルムをシーラント材としてラミネートし、ヒートシール性を付与したフィルムが開示されている。しかしながら、このフィルムは、ヒートシール性は満足するものの、未延伸フィルムの脆さによる衝撃強度の低下や異種ポリマーブレンドによる透明性の低下は避けられず、用途が限定されやすいという問題がある。また、その製造工程が

煩雑であるため、省エネルギー、フィルムロス等の省資源化の観点からは多大なエネルギーロスとなる。

【0008】また、その他にも、特開平8-323946号公報や特開平10-151715号公報などにヒートシール性を有する二軸延伸フィルムが開示されている。特開平8-323946号公報に記載の二軸延伸フィルムは、ポリ乳酸系重合体からなる二軸延伸フィルムを基材層として、この基材層にヒートシール層である低融点の異種素材を外層として積層した多層フィルムに関するものであるが、結晶性の低融点樹脂を用いているためその特徴故に透明性が低下したり、基材層とヒートシール層との相溶性や延伸性が大きく異なるために良好な厚み精度が得られにくいものである。また、特開平10-151715号公報には、ヒートシール層を非晶性ポリ乳酸にて構成した二軸延伸フィルムが開示されているが、フィルムの機械的特性に影響を与える延伸倍率が4倍と低いため、機械的特性に劣るといえる問題がある。また、フィルムに必要とされる滑り性に関する記述もない。このようにいずれの二軸延伸フィルムも実用に耐えるだけの機械的特性を有し、包装用途に要求されるだけの透明性を有するものではない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記問題点を解決し、透明性、機械的特性、滑り性に優れた、ヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸フィルムおよびその製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。すなわち本発明は、基材層(A)と最外層となるヒートシール層(B)との少なくとも2層を有する二軸延伸積層フィルムであって、基材層(A)は、L-乳酸とD-乳酸との割合が、(L-乳酸)/(D-乳酸) = 100/0~94/6 (モル%)であるポリ乳酸を主体とするポリ乳酸系ポリマーからなり、ヒートシール層(B)は、L-乳酸とD-乳酸とが、(L-乳酸)/(D-乳酸) = 94/6~70/30 (モル%)の割合で共重合したポリD-乳酸を60質量%以上100質量%未満と、脂肪族-芳香族ポリエステル、ポリエステルカーボネート及び脂肪族ポリエステルから選ばれる少なくとも1種以上のポリマーを0質量%より多く40質量%以下の割合で含み、前記基材層(A)を構成するポリ乳酸系ポリマーの融点あるいは軟化点よりも10℃以上低い融点あるいは軟化点を有する生分解性樹脂からなり、前記生分解性樹脂には平均粒径が0.1~5.0 μmのアンチブロッキング剤が0.01~1質量%含有されており、フィルム断面を見たときに、アンチブロッキング剤100個当たりに径が5 μm以上の空隙数の存在率が10%以下であり、ヘイズが10%以下であることを特徴とするヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸

延伸積層フィルムを要旨とするものである。

【0011】また、本発明は、基材層(A)と最外層となるヒートシール層(B)との少なくとも2層を有する二軸延伸積層フィルムであって、基材層(A)は、L-乳酸とD-乳酸との割合が、(L-乳酸)/(D-乳酸) = 100/0~94/6 (モル%)であるポリ乳酸を主体とするポリ乳酸系ポリマーからなり、ヒートシール層(B)は、前記基材層(A)を構成するポリ乳酸系ポリマーの融点あるいは軟化点よりも10℃以上低い融点あるいは軟化点を有するポリ乳酸を主体とする生分解性樹脂からなり、前記生分解性樹脂には表面水酸基が封鎖された平均粒径が0.1~5.0 μmのシリカが0.01~1質量%含有されており、フィルム断面を見たときに、アンチブロッキング剤100個当たりに径が5 μm以上の空隙数の存在率が10%以下であり、ヘイズが10%以下であることを特徴とするヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムを要旨とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムは、基材層(A)と最外層となるヒートシール層(B)との少なくとも2層を有し、二軸延伸されてなる積層フィルムである。二軸延伸フィルムには滑り性が要求されるためアンチブロッキング剤の配合が必要となるが、二軸延伸時にアンチブロッキング剤の周辺にポイドといわれるいわゆる空隙が発生して、フィルムの透明性が低下しやすくなる。そこで、本発明では、ヒートシール層(B)をポイド抑制効果を有する生分解性樹脂にて形成する、あるいはヒートシール層(B)を形成する生分解性樹脂に特殊なアンチブロッキング剤を配合することで、基材層(A)には実質的にアンチブロッキング剤を配合せずに、最外層となるヒートシール層(B)にアンチブロッキング剤を含有させて、フィルム断面を見たときに、アンチブロッキング剤100個当たりに径が5 μm以上の空隙数の存在率(以下、「ポイド含有率」と称す。)が10%以下となるようにポイドの発生を抑制し、ヘイズが10%以下である透明性に優れた積層フィルムを実現している。

【0013】以下、ヒートシール層(B)をポイドの抑制効果を有する生分解性樹脂にて構成した積層フィルムを第1の積層フィルム、ヒートシール層(B)に特殊なアンチブロッキング剤を配合した積層フィルムを第2の積層フィルムとして、その詳細を説明する。

【0014】第1の積層フィルムおよび第2の積層フィルムに共通の構成である基材層(A)は、L-乳酸とD-乳酸との割合が、(L-乳酸)/(D-乳酸) = 100/0~94/6 (モル%)であるポリ乳酸を主体とするポリ乳酸系ポリマーにて構成される必要がある。ポリ乳酸に占めるD-乳酸の含有量が6モル%を越えると、ポリ乳酸系ポリマーは明確な融点を示さなくなり、結晶

性に乏しいものとなる。その結果、延伸時の厚み精度が著しく悪化し、なおかつ延伸後の熱セットによる配向結晶化が進行しなくなるため機械的強度の不足や熱収縮率のコントロールが困難になるという問題が生じる。また、 L-乳酸 を単独で使用してもよいが、 D-乳酸 が配合されているほうが、結晶性が緩和され、製膜性の良いものが得られる。従って、本発明においては、 L-乳酸 と D-乳酸 とが、 $(\text{L-乳酸}) / (\text{D-乳酸}) = 99 / 1 \sim 97 / 3$ (モル%) の範囲で配合されていることが、より好ましい。なお、 L-乳酸 と D-乳酸 とは、上記の割合で配合されれば、共重合体であってもブレンド体であっても良い。

【0015】基材層(A)を形成するポリ乳酸系ポリマーには、生分解性に影響を与えない範囲で、ウレタン結合、アミド結合、エーテル結合などを導入することができる。また、ポリ乳酸系ポリマーの数平均分子量は、5万 \sim 30万の範囲にあることが好ましく、より好ましくは8万 \sim 15万である。数平均分子量が5万未満であると、得られるフィルムは機械的強度に劣るものとなり、延伸工程や巻き取り工程での切断も頻繁に起こり、操業性の低下を招く。一方、数平均分子量が30万を越えると、加熱溶融時の流動性が乏しくなって製膜性が低下する。

【0016】基材層(A)には、滑り性を改善するために、後述のアンチブロッキング剤やスチアリン酸アミド等に代表される有機滑剤をその特性を損なわない範囲で配合してもよいが、ボイドの生成を抑制して透明性の向上を図るためには、アンチブロッキング剤は含有しないことが好ましい。

【0017】次に、最外層に配置されるヒートシール層(B)について説明する。第1の積層フィルムを構成するヒートシール層(B)は、ボイドの抑制効果を有する生分解性樹脂にて形成される。この生分解性樹脂は、基材層(A)を構成するポリ乳酸系ポリマーの融点あるいは軟化点よりも10℃以上低い融点あるいは軟化点を有する必要がある。生分解性樹脂の融点あるいは軟化点と、基材層(A)を構成するポリ乳酸系ポリマーの融点あるいは軟化点の差が10℃未満であると、機械的強度は得られるもののヒートシール可能な温度が高くなってヒートシール性に劣るものとなる。

【0018】ボイドの抑制効果を有する生分解性樹脂とは、具体的には、 L-乳酸 と D-乳酸 とが、 $(\text{L-乳酸}) / (\text{D-乳酸}) = 94 / 6 \sim 70 / 30$ (モル%) の割合で共重合したポリDL-乳酸と、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエステルカーボネート、脂肪族-芳香族ポリエステルから選ばれず少なくとも1種以上のポリマー(以下、「特定のポリエステル」と称す。)とが、特定の割合で配合された生分解性樹脂である。上記の割合で共重合したポリDL-乳酸は低結晶性のポリ乳酸であり、実質的に明確な融点を示さず流

動しやすくなるため、低温でのヒートシール性を向上させることができるだけでなく、高いボイド抑制効果を実現するようになる。また、この低結晶性のポリDL-乳酸に、さらに加えて特定のポリエステルを配合することで、ポリ乳酸の結晶性がより緩和され、高いボイドの抑制効果と、ヒートシール性の向上が図れる。但し、あまりに多量に特定のポリエステルを配合すると、基材層

(A)との密着性が低下するだけでなく、透明性が低下する傾向にあるため、低結晶性のポリDL-乳酸の配合割合を60質量%以上100質量%未満、特定のポリエステルの配合割合を0質量%より多く40質量%以下とする必要がある。

【0019】なお、本発明における低温でのヒートシール性とは、100 \sim 140℃の温度におけるフィルム同志の貼り合わせにおいて良好なヒートシール性を有するものであり、より好ましくは3N/cm以上のヒートシール強度を有するヒートシール性である。このようなヒートシール性を有するものであると、オーバラッピングを中心にした軽量物の包装に好適に使用できる。

【0020】上記のように構成されたボイドの抑制効果を有する生分解性樹脂には、平均粒径が0.1 \sim 5.0 μm のアンチブロッキング剤が、0.01 \sim 1質量%の範囲で含有される必要がある。アンチブロッキング剤の平均粒径が0.1 μm より小さいと、十分な滑り性や耐磨耗性が得られないだけでなく、配合したアンチブロッキング剤がフィルムから脱落する場合があり、アンチブロッキング剤の平均粒径が5.0 μm を超えると、フィルム表面が極端に粗くなり、透明性が低下する。従って、アンチブロッキング剤の平均粒径は、0.5 \sim 3 μm の範囲にあることがより好ましい。また、アンチブロッキング剤の配合割合が0.01質量%より少ないと、十分な滑り性や耐磨耗性が得られず、アンチブロッキング剤の配合割合が1質量%を超えると、フィルム表面が極端に粗くなり、透明性が低下する。従って、アンチブロッキング剤の配合割合は、0.05 \sim 0.5質量%の範囲であることがより好ましい。

【0021】本発明におけるアンチブロッキング剤としては、シリカ、二酸化チタン、アルミナ等の安定な金属酸化物、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム等の安定な金属塩、またはポリ乳酸系樹脂を不活性な有機樹脂で被覆した、いわゆる有機系ビーズなどが挙げられ、中でも特にシリカが好適に使用できる。これらのアンチブロッキング剤は1種類を単独で用いても良く、また2種以上を併用しても良い。

【0022】本発明におけるポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンセバレート、ポリエチレンセバケート、ポリエチレンデカンジカルボキシレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンセバケートやこれらの共

重合体が挙げられる。中でも、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジバートが好適に用いられる。また、本発明においてはポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルとのブロック共重合体（その一部エステル交換生成物、少量の鎖延長残基を含んだ生成物も含む）を使用することもできる。このブロック共重合体は、任意の方法で調整することができ。

【0023】本発明における脂肪族芳香族ポリエステルとしては、脂肪族成分及び芳香族成分を有するものであればよく、例えば、乳酸、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカプロン酸類、カプロラクトン、ブチラクトン、ラクチド、グリコリド等の環状ラクトン類、エチレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ビス-ヒドロキシメチルベンゼン、トルエンジオール等のジオール類、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、テフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸類、環状酸無水物類、オキシラン類を成分とし、脂肪族成分と芳香族成分を有する共重合体等が挙げられる。中でも、脂肪族成分として1, 4-ブタンジオールとアジピン酸、芳香族成分としてテフタル酸を有する共重合ポリエステルが好ましい。また、生分解に影響を与えない範囲で、ウレタン結合、アミド結合、エーテル結合等を導入することもできる。

【0024】本発明におけるポリエステルカーボネートとしては、ジヒドロキシ化合物とジカルボン酸又はそのアルキルエステル、あるいはジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを反応させることにより得られるものを用いることができる。

【0025】ジヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、トルエンジオール、ビス-ヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられ、中でも1, 4-ブタンジオールを成分の1種として用いることが好ましい。ジカルボン酸としては、例えば、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等を適宜併用することができる。中でも、コハク酸を成分の1種として用いることが好ましい。なお、ジヒドロキシ化合物及びジカルボン酸は、これらのエステルあるいは酸無水物であってもよい。また、ジヒドロキシ化合物及びジカルボン酸は、それぞれ単独あるいは混合物として用いることができ、所望の組合せが可能であるが、本発明においては適度の生分解性を有し、かつ実用的な耐熱性を実現し得る程度の高い融点のもの好ましい。また、ジヒドロキシ化合物として1, 4-ブタンジオール、ジカルボン酸としてコハク酸を含むものが好ましい。炭酸ジエステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカー

ボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネート、*m*-クロリルカーボネートなどを挙げることができ、中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0026】第2の積層フィルムを構成するヒートシール層（B）は、生分解性樹脂に特殊なアンチブロック剤が配合されてなる。ここでいう生分解性樹脂とは、良好なヒートシール性を発揮し、かつ、基材層（A）との密着性を確保するために、基材層（A）を構成するポリ乳酸系ポリマーの融点あるいは軟化点よりも10℃以上低い融点あるいは軟化点を有するポリ乳酸を主体とする生分解性樹脂であれば特に限定されるものではない。

【0027】この生分解性樹脂に配合される特殊なアンチブロック剤としては、表面水酸基が封鎖されたシリカが使用され、特に、表面水酸基がシランカップリング剤で封鎖されたシリカが好適に使用できる。シリカは、表面水酸基の20%以上がシランカップリング剤で封鎖されていることが好ましいが、表面水酸基の封鎖率が80%を超えると、シランカップリング剤がフリーの状態でフィルム中に存在する割合が増加してフィルム白濁やフィッシュアイを引き起こす傾向にあることから、その上限は80%とするのが好適である。

【0028】本発明で用いるシランカップリング剤としては、化学式 YRSiX_3 で表される化合物を指す。ここで、Yはエポキシ基、アミノ基、メタクリル基、ビニル基等の有機官能基、Rはアルキル基、Xはアルコキシ基、アセトキシ基、クロル基等の加水分解性基であり、具体的には、 γ -グリシドキシプロピルメチルキシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシラン、 γ -アメタクリロキシプロピルトリエトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリクロルシランなどである。シリカの前記シランカップリング剤による表面処理方法としては、特に制限されるものではなく、乾式法、スラリー法、スプレー法等の前処理法やインテグラルブレンド法等の公知の方法を採用できるが、シリカ表面を均一に処理できる前処理法が好ましい。

【0029】表面水酸基が封鎖されたシリカは、その平均粒径が0.1～5.0 μm であり、配合割合は0.01～1質量%である必要がある。シリカの平均粒径が0.1 μm よりも小さいと、十分な滑り性や耐磨耗性が得られないだけでなく、配合したシリカがフィルムから脱落する場合がある。また、シリカの平均粒径が5.0 μm を超えると、フィルム表面が極端に粗くなり、透明性が低下する。従って、表面処理が施されたシリカの平均粒径は、0.5～3 μm の範囲にあることがより好ましい。また、表面処理が施されたシリカの配合割合が0.01質量%より少ないと、十分な滑り性や耐磨耗性が得られず、シリカの配合割合が1質量%を超えると、フィルム表面が極端に粗くなり、透明性が低下す

る。従って、表面水酸基が封鎖されたシリカの配合割合は、0.05～0.5質量%の範囲であることがより好ましい。

【0030】このように、表面処理が施されたシリカをアンチブロッキング剤として使用し、ヒートシール層(B)を形成する生分解性樹脂に配合することで、アンチブロッキング剤とヒートシール層(B)あるいは基材層(A)を構成する樹脂との親和性がより高められ、後述のように延伸処理を行う際の延伸追随性が向上して、より一層、ポイド生成量を抑制できる。

【0031】本発明における第1、第2の積層フィルムにおいて、アンチブロッキング剤を生分解性樹脂に含有させる方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を採用できる。例えば、生分解性樹脂とアンチブロッキング剤とを二軸押出機中で高温度に混練してマスターバッチ化させ、アンチブロッキング剤を含有しない生分解性樹脂にて押出時にブレンド、希釈させる方法が挙げられる。また生分解樹脂の重合時にアンチブロッキング剤を配合させる方法も適用可能である。生分解性樹脂が2種以上混合される場合は、いずれかにアンチブロッキング剤を含有させても、予め個々の樹脂に含ませても良い。配合するアンチブロッキング剤の平均粒径や添加量は、ヒートシール層(B)の厚みや透明性、滑り性等の要求性能に応じて適宜調整するものである。

【0032】第1、第2の積層フィルムAの基材層(A)およびヒートシール層(B)には、その特性を損なわない範囲において、顔料、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、帯電防止剤等を添加しても良い。

【0033】また、第1、第2の積層フィルムは、上記のように構成された基材層(A)とヒートシール層(B)とを、例えば、Tダイ法、インフレーション法、カレンダー法等により別々に作製し、得られた延伸フィルムを接着材を介して熱圧着させる方法も考えられるが、コスト高となるため、複数の押出機を用いて基材層とヒートシール層をダイス内で重ね合わせて押し出す、いわゆる共押出法により製造することが好ましい。

【0034】また、第1、第2の積層フィルムは、基材層(A)とヒートシール層(B)の2層構成(A/B)あるいは3層構成(B/A/B)いずれの形態でも構わないが、3層構成とすることが好ましい。3層構成とすると、最外層が共にヒートシール層となるため用途的にもシール強度的にも有利であり、また、基材層にアンチブロッキング剤を含有させなくても十分に滑り性が得られるため、透明性、コストの点からも好ましい。

【0035】また、第1、第2の積層フィルムの厚みは、特に限定されるものではなく、用途や要求性能や価格などによって適宜設定すればよいが、10～200 μ m程度の厚さであるのが適当である。

【0036】また、第1、第2の積層フィルムには、基

材層(A)と最外層となるヒートシール層(B)の他に、例えばガスバリア性を付与するためにポリビニルアルコールなどからなる層を設けてもよい。

【0037】さらに、第1、第2の積層フィルムのフィルム表面に、コロナ処理、プラズマ処理、炎炎処理等の表面処理しても良く、フィルムの表面処理は、印刷性の向上のみならずヒートシール性についても有効手段である。

【0038】以下に、共押出法による本発明のヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムの製造方法について、一例を挙げて説明する。Tダイ法により製造する場合には、基材層(A)を構成するポリ乳酸系ポリマーとヒートシール層(B)を構成するアンチブロッキング剤が配合された生分解性樹脂とを、例えばリッダー温度180～260 $^{\circ}$ C、Tダイ温度200～250 $^{\circ}$ Cにした押出機により加熱して熔融混練し、ヒートシール層(B)を最外層とする共押出により熔融製膜を行う。そして、20～40 $^{\circ}$ Cに制御された冷却ロールで冷却し、厚さ100～500 μ mの未延伸シートを得る。

【0039】未延伸シートの二軸延伸方法としては、テンター方式による同軸二軸延伸法、ロールとテンターによる逐次二軸延伸法のいずれでも良い。例えば、未延伸フィルムを逐次二軸延伸法によって積層延伸フィルムとする場合には、未延伸シートを駆動ロールの回転速度比によってロール表面温度50～80 $^{\circ}$ Cで縦方向に延伸し、引き続き連続して延伸温度70～100 $^{\circ}$ Cで横方向に延伸する。延伸倍率は、特に限定されるものではないが、機械的特性や透明性などを考慮すると、その延伸倍率を、縦延伸倍率と横延伸倍率とがそれぞれ2.5倍以上であり、かつ面倍率が8倍以上となるように二軸延伸することが好ましい。縦延伸倍率および横延伸倍率が2.5倍未満であると、十分な機械的強度が得られず、実用性に劣るものとなる。また、縦延伸倍率および横延伸倍率の上限は特に限定されるものではないが、8倍を超えるとフィルム破れが発生しやすくなるため、縦延伸倍率および横延伸倍率は2.5倍以上8倍未満とすることが好ましく、縦延伸倍率が2.5倍～5.0倍、横延伸倍率が2.5倍～8.0倍であることがより好ましい。

【0040】上記の延伸処理が行われた後、温度100～150 $^{\circ}$ Cで熱処理が施され、リラックス率2～8%の条件下で熱弛緩処理が行われる。このように、ヒートシール層(B)をポイド抑制効果のある低結晶性のポリ乳酸系樹脂にて構成する。あるいはヒートシール層(B)に特定のアンチブロッキング剤を少量含有させて、共押出にて積層フィルムを製作することにより、フィルム内に形成されるポイドを、ポイド含有率が10%以下となるまで極端に減らすことができる。その結果、ヘイズが10%以下で、かつヘイズむらの少ない積層フィルムを得ることが可能になる。

【0041】最外層のヒートシール層(B)は、基材層(A)と共に延伸されかつ基材層(A)の配向結晶化のために熱セットされても、主体であるポリ乳酸系樹脂自体は配向結晶化しにくい、決してヒートシール性を損なうことはない。

【0042】従って、得られたヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムは、透明性、滑り性、ヒートシール性及び機械的物性に優れ、アンチブロッキング剤も少量で済むためコスト的にも有利な積層フィルムを得ることができる。

【0043】このようなヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムは、菓子袋等の食品包装材料や、医薬品などの包装材料や、磁気テープ、磁気ディスク等の個包装あるいは集積包装に適したオーバーラッピング用途の包装材料として好適に使用でき、その他にも生ごみ包装用袋、封筒の窓貼りフィルム、電気・電子部品等のラッピング材料、農業用フィルム、紙とラミネートしたプリントラミネートフィルム等として好適に使用できる。

【0044】

【実施例】次に、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例、比較例における各種物性値の測定は以下の方法により実施した。

(1) ボイド含有率(%) : フィルム断面を電子顕微鏡にて観察し、アンチブロッキング剤の周囲に生成している空隙の大きさを写真上で読み取った。そして、アンチブロッキング剤100個当たりにおける径が5 μ m以上の空隙数の存在率をボイド含有率とした。本発明においては、ボイド含有率が10%以下であるものを良好とした。

(2) ヘイズ(%) : 全自動ヘイズメータ(東京電色社製、TC-H 111DPK)を用いて測定し、下記式に基づいて計算した。

【0045】ヘイズ(%) = $(T_d / T_t) \times 100$
ここで、 T_d は拡散透過率(%), T_t は全光線透過率(%)である。本発明においては、ヘイズが10%以下であるものを透明性が良いとした。

(3) 引張強度(MPa) : ASTM-D882の測定法に準じて、長さ100mm、幅10mmの試料で測定した。本発明においては、MD方向、TD方向共に130MPaを上回る場合を良好とした。

(4) 動摩擦係数 : 滑り性の指標となるものであり、JIS K-7125に記載の方法に準じてフィルム同志の動摩擦係数を測定した。そして、動摩擦係数が0.60以下であるものを滑り性が良いとした。

(5) ヒートシール強度(N/15mm) : 巾15mm、長さ150mmに切り出したフィルムサンプルを、

テスター産業製のヒートシーラーを用いて、幅10mmのシールバーを100°C、120°C、140°Cの温度で、0.1MPa \times 1秒の条件下で、フィルムの表裏両面を重ね合わせて熱融着させた。得られた熱シールサンプルをJIS K-6854に記載の方法に準じて300mm/minの剥離速度でT型剥離試験を行い、剥離時の最大応力をヒートシール強度とした。そして、ヒートシール強度が3N/15mm以上であるものをヒートシール性に優れているとした。

(6) シリカ水酸基の封鎖率(%) : シリカをリチウム、アルミニウムハイドライドで還元し、発生した水素量をガスクロマトグラフィー法により算出した。

【0046】水酸基封鎖率(%) = (処理後の水酸基量 / 処理前の水酸基量) $\times 100$

実施例1

基材層(A)を構成するポリマーとして、融点が166°Cで、L-乳酸/D-乳酸=99/1(モル%)であるポリ乳酸(カーギル・ダウ・ポリマー社製)を用いた。

【0047】また、ヒートシール層(B)を構成するポリマーとして、融点が130°Cで、L-乳酸/D-乳酸=92/8(モル%)であるポリ乳酸(カーギル・ダウ・ポリマー社製)90質量%と、融点が115°Cの脂肪族ポリエステル(昭和高分子社製、ビオノーレ#1903)10質量%とを用いた。このポリマーに、アンチブロッキング剤として平均粒径が1.4 μ mの不定形シリカ(富士シリシア化学社製、サイリシア310P)0.1質量%を含有させたポリマーを用いた。

【0048】そして、基材層(A)の両面にヒートシール層(B)が形成されるように、それぞれのポリマーを溶融してTダイ温度220°Cで共押出し、表面温度が25°Cに温度制御されたキャストロールに密着急冷させて、厚み360 μ mの未延伸シートを作製した。ポリマーの押出し量は、後述の延伸倍率を考慮して、フィルム厚みが最終的にヒートシール層(B)/基材層(A)/ヒートシール層(B)=5/20/5(μ m)となるように調整した。

【0049】得られた未延伸シートを逐次2軸延伸機に供給して、予熱ロール60°C、延伸ロール75°Cの条件下で縦方向に3.5倍に延伸し、引き続き延伸ロール80°Cの条件下で横方向に4.5倍に延伸処理を行った。その後、横方向の弛緩率を4%として125°Cで熱処理を施し、一方の面にコロナ処理を施して、厚み30 μ mの積層延伸フィルムを得た。

【0050】得られた積層フィルムの物性などを表1に示す。

【0051】

【表1】

			実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
			1	2	3	4	5
組成	基材層(A)		A-1	A-1	A-2	A-2	A-1
	ヒートシール層(B)		B-1/B-2	B-1/B-3	B-1/B-4	B-1	B-1
	(質量%)		90/10	80/20	70/30	100	100
	アパロネン系樹脂(C)		C-1	C-1	C-2	C-3	C-4
	(質量%)		0.1	0.03	0.05	0.1	0.05
製造条件	延伸倍率	縦	3.5	4.0	4.0	4.0	3.0
	横		4.5	5.0	5.0	5.0	4.0
物性	δ' (含有率%)		5	4	3	1	2
	Δε (°C)		4.1	3.8	3.5	2.3	4.8
	引張強度(MPa)	MD	163	160	172	175	153
		TD	185	192	200	210	182
	動弾性係数		0.52	0.50	0.44	0.48	0.47
		100°C	9.5	7.5	11.0	8.5	6.0
	ヒートシール強度(N/cm)	120°C	14.0	12.5	14.0	13.0	11.0
		140°C	16.5	14.0	16.0	15.5	13.0

A-1: δ' 乳酸 トーヨーダブリュー社製 D16%、融点166°C

A-2: δ' 乳酸 トーヨーダブリュー社製 D14%、融点151°C

B-1: δ' 乳酸 トーヨーダブリュー社製 D18%、融点130°C

B-2: 脂肪族α,β-β' 脂肪酸分子製成モノマー1903、融点115°C

B-3: δ' 乳酸 トーヨーダブリュー社製 トーヨーダブリュー社製、融点97°C

B-4: 脂肪族芳香族重合α,β-β' BASF社製、エポキシ、融点105°C

C-1: 不定形シリカ 富士シリシア化学社製平均粒径1.4 μm

C-2: 不定形シリカ 富士シリシア化学社製平均粒径7.3 μm

C-3: C-1の水酸基を30%封鎖処理したシリカ

C-4: C-1の水酸基を100%封鎖処理したシリカ

実施例2

ヒートシール層 (B) を形成するポリマーとして、融点が130°Cで、L-乳酸/D-乳酸=92/8 (モル%)であるポリ乳酸 (カーギル・ダウ・ポリマー社製) 80質量%と、融点が97°Cの脂肪族α-β-β' (三菱ガス化学社製: IUPEC 550) 20質量%を用いた。また、延伸時の延伸倍率を縦方向に4.0倍、横方向に5.0倍とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして積層延伸フィルムを作製した。

【0052】得られた積層フィルムの物性などを表1に示す。

実施例3

基材層 (A) を構成するポリマーとして、融点が151°Cで、L-乳酸/D-乳酸=96/4 (モル%)であるポリ乳酸 (カーギル・ダウ・ポリマー社製) を用いた。また、ヒートシール層 (B) を形成するポリマーとして、融点が130°Cで、L-乳酸/D-乳酸=92/8 (モル%)であるポリ乳酸 (カーギル・ダウ・ポリマー社製) 70質量%と、融点が105°Cの脂肪族α-β-β' 重合ポリエステル (BASF社製、エコフレックス F) 30質量%に、アンチブロッキング剤として平均粒径が3.0 μmの不定形シリカ (富士シリシア化学社製、サイリシア730) 0.05質量%を含有させたものを用いた。さらに、延伸時の延伸倍率を縦方向に4.0倍、横方向に5.0倍とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして積層延伸フィルムを作製した。

【0053】得られた積層フィルムの物性などを表1に示す。

実施例4

基材層 (A) を構成するポリマーとして、融点が151°Cで、L-乳酸/D-乳酸=96/4 (モル%)であるポリ乳酸 (カーギル・ダウ・ポリマー社製) を用いた。また、ヒートシール層 (B) に含有させるアンチブロッキング剤には、平均粒径が1.4 μmの不定形シリカ (富士シリシア化学社製、サイリシア310P) の水酸基をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランで50%封鎖処理したシリカを用いた。さらに、延伸時の延伸倍率を縦方向に4.0倍、横方向に5.0倍とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして積層延伸フィルムを作製した。

【0054】得られた積層フィルムの物性などを表1に示す。

実施例5

ヒートシール層 (B) に配合するアンチブロッキング剤として、平均粒径が1.4 μmの不定形シリカ (富士シリシア化学社製、サイリシア310P) の水酸基をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランで100%封鎖処理したシリカを用い、その配合割合を0.05質量%とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして積層延伸フィルムを作製した。

【0055】得られた積層フィルムの物性などを表1に示す。実施例1～3は、基材層 (A) がL-乳酸とD-乳酸とが特定の割合で配合されたポリ乳酸系ポリマーにて形成されており、ヒートシール層 (B) が結晶性の低いポリ乳酸に特定のポリエステルが配合されたボイド抑制効果を有する生分解性樹脂にて形成されており、ヒートシール層 (B) には本発明の平均粒径を有するアンチブロッキング剤が本発明の範囲内の割合で含有されている。

ため、いずれもボイド含有率が10%以下と低く、ヘイズが10%以下となり透明性に優れており、滑り性の良いものが得られた。また、ヒートシール層(B)は、基材層(A)を構成するポリ乳酸系ポリマーの融点よりも10℃以上低い融点を有する生分解性樹脂にて形成されており、基材層(A)とヒートシール層(B)とは共押出により積層されるとともに、本発明における好適な延伸倍率で延伸処理が施されていたため、基材層(A)とヒートシール層(B)との密着性が良くなり、機械的強度に優れ、優れたヒートシール強度を有する積層フィルムが得られた。

【0056】また、上記実施例1~3のヒートシール層(B)の構成に代えて、アンチブロッキング剤として表面処理されたシリカを配合した生分解性樹脂にてヒートシール層(B)を形成した実施例4、5においても、上記各実施例と同様の効果が得られた。なお、実施例5は、シリカの表面水酸基の処理率が本発明における好適

な範囲よりも多かったため若干の表面処理剤のブリードアウトが生じてヘイズが高くなったが、透明性に影響を与えてものではなかった。

比較例1

基材層(A)を構成するポリマーとして、融点が130℃で、L-乳酸/D-乳酸=92/8(モル%)であるポリ乳酸(カーギル・ダウ・ポリマー社製)を用いた。また、ヒートシール層(B)を構成するポリマーとして、融点が166℃で、L-乳酸/D-乳酸=99/1(モル%)であるポリ乳酸(カーギル・ダウ・ポリマー社製)を用いた。そしてそれ以外は実施例1と同様にして積層延伸フィルムを作製した。

【0057】得られた積層フィルムの物性などを表2に示す。

【0058】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		A-1	A-1	A-1	B-2
組成	基材層(A)	B-1	B-1	B-1	B-1
	ヒートシール層(B)	A-1	B-1	B-1	B-1
	(質量%)	100	100	100	100
製造条件	アガリ剤(C)	C-1	C-1	C-1	C-1
	(質量%)	0.1	2	0.005	0.1
	延伸倍率	3.0	3.0	3.0	3.0
物性	延伸率	4.0	4.0	4.0	4.0
	ボイド含有率(%)	13	15	1	7
	ヘイズ(%)	11.0	13.0	1.6	11.2
	引張強度(MPa)	MD	90	150	162
			113	171	206
	引張強度(MPa)	TD	90	150	162
			113	171	206
	動摩擦係数		0.51	0.42	0.75
			0.51	0.42	0.75
	ヒートシール強度(N/cm)		0.5	7.5	8.0
			1.9	12.0	12.5
			1.5	14.0	14.5

A-1: D-乳酸、D-グルタミン酸、D-乳酸 15%、融点166℃

B-1: D-乳酸、D-グルタミン酸、D-乳酸 8%、融点130℃

B-2: 脂肪族ポリエステル(和高分子社製) 4-10000、融点115℃

C-1: 不定形シリカ 富士シリカ化学社製 9497310P、平均粒径1.4μm

比較例2

ヒートシール層(B)に配合するアンチブロッキング剤の配合割合を本発明の割合よりも多く2質量%とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして積層延伸フィルムを作製した。

【0059】得られた積層フィルムの物性などを表2に示す。

比較例3

ヒートシール層(B)に配合するアンチブロッキング剤の配合割合を本発明の割合よりも少なく0.005質量%とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして積層延伸フィルムを作製した。

【0060】得られた積層フィルムの物性などを表2に示す。

比較例4

基材層(A)を構成するポリマーとして、融点が115℃の脂肪族ポリエステル(和高分子社製、ピオノーレ

#1903)を用いた。そしてそれ以外は、実施例1と同様にして積層延伸フィルムを作製した。

【0061】得られた積層フィルムの物性などを表2に示す。比較例1は、ヒートシール層(B)の融点が基材層(A)の融点よりも高かったため、ヒートシール強度に劣り、実使用に耐えうるものではなかった。また、ヒートシール層(B)の結晶性が高くボイド含有率が高く、ヘイズ値が高く透明性に劣るものとなった。

【0062】比較例2は、アンチブロッキング剤の配合割合が本発明の範囲よりも多かったため、ボイド含有率が高く、ヘイズ値が高く透明性に劣るものとなった。比較例3は、アンチブロッキング剤の配合割合が本発明の範囲よりも少なかったため、動摩擦係数が高く滑り性に劣るものとなった。

【0063】比較例4は、基材層(A)がポリ乳酸系重合体ではなく脂肪族ポリエステルにて形成されていたため、透明性及び引張強度に劣るものとなった。

【0064】

【発明の効果】以上のように本発明のヒートシール性を有するポリ乳酸系二軸延伸積層フィルムによれば、基材層(A)とヒートシール層(B)とからなる積層フィルムを、基材層(A)をポリ乳酸系ポリマーにて形成し、ヒートシール層(B)をボイド抑制効果のある低結晶性の生分解性樹脂にて形成することで、得られたフィルムは、フィルム断面を見たときにアンチブロッキング剤100個当りに径が5 μ m以上の空隙数の存在率が10%以下と小さくなり、ヘイズが10%以下と透明性に優れた積層フィルムが得られる。さらに、アンチブロッキング剤の配合量も少量で済むためコスト的にも有利な積

層フィルムを得ることができる。

【0065】あるいは、上記のヒートシール層(B)の構成に代えて、生分解性樹脂に表面水酸基が封鎖されたシリカをアンチブロッキング剤として配合してヒートシール層(B)を構成することによっても、ボイドの抑制効果が得られ、透明性に優れ、機械的強さと、ヒートシール性と、滑り性とを兼ね備えた積層フィルムが得られる。

【0066】このような積層フィルムは、菓子袋等の食品包装材料や、医薬品などの包装材料、磁気テープ、磁気ディスク等の個包装あるいは集積包装に適したオーバーラッピング包装材料として好適に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマート (参考)

C 0 8 L 69:00

B 2 9 K 67:00

B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

9:00

9:00

Fターム(参考) 4F100 AA20B AA20C AK41A AK41B
AK41J AK42B AK42C AK43B
AK43C AK45B AK45C AL01B
AL05A AL05B AL05C AR00B
AR00C AT00A BA02 BA03
BA06 BA10B BA10C BA16
CA17B CA17C DE01B DE01C
EH20 EJ38 EJ55 JA04B
JA04C JC00B JC00C JK01
JK16 JL12 JL12B JL12C
JN01 JN01B JN01C YY00A
YY00B YY00C
4F210 AA24 AA28 AB07 AB17 AG01
AG03 QC05 QC06 QG01 QG15
QG18 QW12
4J002 CF032 CF042 CF181 CG042
GA01 GG02 GS01